

⑯ 公開特許公報(A)

昭64-30997

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑰ 公開 昭和64年(1989)2月1日

F 16 L 58/10
B 05 D 7/14
B 32 B 15/08
F 16 L 9/02
F 28 F 19/02

7181-3H
K-8720-4F
G-2121-4F
7181-3H
7380-3L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑱ 発明の名称 熱交換器用内面防食塗装皮膜付き銅合金管

⑲ 特 願 昭62-183883

⑳ 出 願 昭62(1987)7月23日

㉑ 発 明 者 永 田 公 二 愛知県名古屋市港区千年3丁目1番12号 住友軽金属工業株式会社技術研究所内
㉒ 発 明 者 須 藤 久 治 愛知県名古屋市港区千年3丁目1番12号 住友軽金属工業株式会社技術研究所内
㉓ 発 明 者 佐 藤 広 高 愛知県宝飯郡一宮町大木新道100番地 住友軽金属工業株式会社伸銅所内
㉔ 出 願 人 住友軽金属工業株式会 東京都港区新橋5丁目11番3号 社
㉕ 代 理 人 弁理士 中島 三千雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

熱交換器用内面防食塗装皮膜付き銅合金管

2. 特許請求の範囲

熱交換器に取り付けられて、管内に所定の冷却流体が流通せしめられる、伝熱管としての内面防食塗装皮膜付き銅合金管にして、かかる内面防食塗装皮膜が、塗料中の顔料分(P)と樹脂固形分(B)との比率(P/B)が重量比で3~10の範囲内にある合成樹脂塗料を用いて形成されていることを特徴とする熱交換器用内面防食塗装皮膜付き銅合金管。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は、熱交換器用内面防食塗装皮膜付き銅合金管に係り、特に管内面に形成される塗膜の防食皮膜としての特性を何等損ねることなく、その耐電気防食性を改善し、またその伝熱性能を向上せしめた、伝熱管としての銅合金管に関するものである。

(従来技術とその問題点)

従来より、火力発電所や化学工場、或いは船舶等の復水器やその他の各種熱交換器には、伝熱管として、黄銅に、アルミニウム、砒素、その他ケイ素等を添加した、所謂特殊黄銅管や、銅、ニッケル、鉄よりなる、所謂キューブロニッケル管の如き銅合金管が広く使用されてきているが、それら熱交換器においては、冷却水として、海水或いは河海水を使用する関係上、それら伝熱管の内面には種々の腐食が発生する。そして、このような腐食が生じると、伝熱管内面には腐食生成物を含む付着物が付き、熱交換器の熱質流率を低下させるのである。

このため、かかる銅合金管を伝熱管として使用するために、その内面を防食するための各種の手法が提案されているが、そのなかでも、本発明者らが、特公昭56-45079号公報、特開昭56-166271号公報等に明らかにしたように、所定の樹脂塗料を用いて、防食塗膜を所定の厚さで管内面に形成させる手法は、防食性や作業性等

の点において、他の手法に比べて優れており、今日、既に実用化に至っている。

ところで、熱交換器の腐食は、かかる熱交換器用管（伝熱管）たる銅合金管のみに止まらず、その水室を構成する他の材料、例えば水室壁、弁、管板等についても考慮する必要があるものであり、またかかる熱交換器用管内面に所定の防食塗膜が形成された場合といえども、該熱交換器用管内を流通せしめられる伝熱流体（冷却流体）中に混入する流入異物の殴打による管端部分の塗膜の剝離を完全に防止し得ず、そしてそのような剝離が惹起された場合に、当該剝離部には潰食、所謂インレットアタックが惹起されるところから、それらの問題を解決するために、一般に、熱交換器の水室には電気防食（陰極防食）装置が設置されているのである。

しかしながら、そのような陰極電気防食環境下に、所定の内面防食塗膜を設けた銅合金管を置いた場合において、かかる電気防食の条件如何によっては、かかる内面防食塗膜に当該電気防食

作用によって生じるアルカリ（ OH^- ）により、塗膜膨れ、換言すればアルカリ劣化が惹起され、そしてこれによって塗膜の剝離が加速される問題が内在しており、また塗膜の伝熱抵抗値も大きくなって、熱貫流率が10%前後も低下することが経験されているのである。

而して、かかるアルカリ劣化は、塗膜内を浸透し、塗膜下の金属表面に到達した、冷却流体としての海水等の中に存在する H_2O や O_2 が、陰極電気防食により、金属内部より金属表面に供給された電子と反応し、アルカリ（ OH^- ）を発生することにより惹起せしめられる塗膜劣化現象であるが、従来の塗膜では、そのような劣化現象を防止することは困難であつたのである。

（発明の構成）

ここにおいて、本発明者らは、上記のアルカリ劣化の対策として、塗膜内における分子、イオン等の通過性に着目し、それを向上せしめることによって、上記の反応にて生成した OH^- は出来るだけ早く塗膜から冷却流体（海水等の冷却水）側

に排除することが望ましく、そのためには、従来の塗膜設計とは逆に極力塗膜内に欠陥を増やすことが有効と考え、そしてその手段として、塗膜を形成する樹脂塗料中に含まれる顔料分を増加せしめて、種々検討を行なった結果、通常の樹脂塗料に含まれる以上に顔料分を増大せしめることにより、塗膜のアルカリ劣化が効果的に抑制されると同時に、伝熱性能の向上も達成され得る事実を見出し、本発明を完成するに至つたのである。

すなわち、本発明は、熱交換器用内面防食塗膜付き銅合金管における内面塗膜につき、その防食皮膜としての特性を損ねることなく、その耐電気防食性を改善し、且つその伝熱性能を向上させることを、その目的とするものであり、そのために、熱交換器に取り付けられて、管内に所定の冷却流体が流通せしめられる、伝熱管としての内面防食塗膜付き銅合金管において、かかる内面防食塗膜を、塗料中の顔料分（P）と樹脂固形分（B）との比率（P/B）が重量比で3～10の範囲内にある合成樹脂塗料を用いて形成し

たことを特徴とするものである。

このように、本発明に従う内面防食塗膜付き銅合金管にあっては、従来の顔料分と樹脂固形分との比率（P/B）が2～2.5程度である樹脂塗料に代えて、顔料分を増加させたP/B=3～10の合成樹脂塗料を用いて、かかる銅合金管の内面に塗膜が形成せしめられたものであって、管の金属表面において発生するアルカリ（ OH^- ）を効果的に冷却流体側に排出し得る構造の塗膜が有利に形成されたものであり、これによって、アルカリ劣化を抑制し、また熱貫流率の有効な向上を図り得たのである。

（構成の具体的説明）

ところで、かかる本発明に用いられる銅合金管材料としては、従来から伝熱管として用いられている管材料が何れも対象とされるものであるが、特に本発明にあっては、アルミニウム黄銅管、例えばJIS-H-3300-C-6870、6871、6872等のアルミニウム黄銅材料や、JIS-H-3300-C-7060、7150等

のキュプロニッケル材料からなる管が好適に用いられるのである。そして、このような銅合金管は、例えば内径が10～40mm程度、特に15～25mm程度、長さが4～40m、特に5～25m程度の長尺細管として用いられることとなる。

そして、このような小孔径、長尺の銅合金管には、その管内面に対してスプレー塗装等の塗装手法によって所定の樹脂塗料が均一に塗装せしめられ、そこに所定厚さの膜厚の防食塗膜が形成されるのであるが、本発明においては、そのような防食塗膜が、顔料分の含有割合が増大せしめられた合成樹脂塗料を用いた塗装操作によって、形成されるのである。

すなわち、このような防食塗装操作に用いられる合成樹脂塗料としては、一般に、常乾型（常温乾燥型）の塗料が好適に用いられ、またそのような塗料においては、皮膜形成要素として、アルキッド樹脂、ビニル樹脂（塩化ビニル系、酢酸ビニル系等）、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂及びアクリル樹脂（アクリル酸エ

ステル系等）からなる有機重合体樹脂（変性物も含む）の1種または2種以上が用いられる。かかる有機重合体樹脂が、それに対する適当な溶剤（例えば、アルコール系、エステル系、エーテル系、ケトン系脂肪族或いは芳香族炭化水素系等）に溶解され、更に顔料として、亜鉛系、酸化クロム系等の防錆顔料、酸化鉄等の着色顔料、 CaCO_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等の体質顔料、 Cu_2O 、 Cu 等の防汚顔料等が配合されて、常温乾燥型の皮膜形成性の液状組成物（塗料）に調製されるのであるが、本発明にあつては、かかる塗料中の全顔料成分の合計量（P）と樹脂固形分（B）との比率（P/B）が、重量比で3～10の範囲内にある（合成）樹脂塗料を用いるようにしたのである。

要するに、本発明は、銅合金管の内面に塗布されて、目的とする防食塗膜を形成する樹脂塗料中の全顔料分と樹脂固形分との比率（P/B）が重量比において3～10となるように、顔料の含有割合を増大せしめた合成樹脂塗料を用いることに

よって、かかる銅合金管の内面に形成される塗膜の防食皮膜としての特性を何等損ねることなく、その耐電気防食性（アルカリ劣化）の改善を図り、更に伝熱性の向上を有利に達成し得たものであって、かかるP/Bの値が3よりも小さくなると、そのような塗膜の耐電気防食性の改良や伝熱性の向上を十分に図り得ないのであり、またP/B値が10よりも大きくなると、顔料の分散が不均一となり、塗膜の形成性が劣り、且つ塗膜が粉末化して、耐摩耗性に劣る等の問題を惹起することとなる。

なお、かくの如き所定の樹脂塗料を用いて、通常の塗装操作によって銅合金管内面に形成される防食塗膜皮膜の厚さとしては、一般に、大きな伝熱抵抗値を与えないような厚さにおいて、樹脂塗料の種類に応じて適宜に決定されるものであり、例えば最大限50～300μm以下の塗膜厚みにおいて、特に30μm以下の塗膜厚みにおいて、より低い伝熱抵抗を有する内面防食塗装皮膜が形成されることとなる。

（実施例）

以下に、本発明の幾つかの実施例を示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明が、そのような実施例の記載によって何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。

また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には上記の具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

なお、以下の実施例中の比及び百分率は、特に断わりのない限り、何れも重量基準によって示されるものである。

先ず、外径：25.4mm、肉厚：1.25mm、長さ：2500mmのアルミニウム質銅管（JIS-H-3300-C-6871）を供試管として、その内面に、（a）高温DXガス（12% CO_2 + N_2 ）焼鈍、（b）サンドブラスト処理（アルミナ粒子：150μm使用）、（c）クロメート処

理(2%Na₂Cr₂O₇、15分間浸漬)の何れかの内面処理を施した。

次いで、下記第1表及び第2表に記すフタル酸系ポリエステル樹脂塗料またはエポキシ変性アルキッド樹脂塗料をベースとする22種類の塗料(樹脂固形分は何れも50%とした)を用いて、上記の内面処理された供試管の内面に、エースプレー塗装機にて、膜厚:20μmを目標に塗装を施し、揮発する溶剤分を強制的に管外に排除しつつ、塗膜形成を行なった。なお、何れの塗料も、室温にて硬化する常温硬化型の樹脂を用いたものである。

また、フタル酸系ポリエステル樹脂塗料系を示す第1表において、試料№1~3が市販されている塗料組成のものであって、正規の配合比のものであり、これに、主として着色顔料であるベンガラ配合量を増大させ、且つ塗膜形成が充分に行ない得るように体質顔料量を変化させて、試料№4~13の塗料が調製された。なお、この調製された塗料は、総顔料分(P)対樹脂固形分(B)

の割合において2.2~11.5のものである。P/Bが5.8よりも大きくなると、粉末化の傾向が生じ始め、11.5では有機樹脂皮膜として不適と見做された。

さらに、エポキシ変性アルキッド樹脂塗料系を示す第2表において、試料№14~16が市販の塗料組成であり、これに着色顔料(ベンガラ)、防汚顔料(Cu)を添加して、その配合量を増大させ、P/Bの値を3.5~3.7付近まで増大させて、試料№17~22のものが調製された。

なお、第1表及び第2表中の供試管表面仕上記号は以下の意味を示すものである。

D:DXガス焼鈍面

S:サンドブラスト面

C:クロメート面

第 1 表

試料№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
供試管表面仕上	D	S	C	D	D	D	S	D	D	S	D	D	D
樹脂固形分(B)	38	38	38	35	32	28	28	24	22	22	20	15	12
着色顔料(ベンガラ)	5	5	5	5	6	8	8	8	8	8	8	20	20
体質顔料(CaCO ₃)	6	6	6	6	7	10	10	14	16	16	17	15	15
その他(顔料、顔料)	31	31	31	34	35	35	35	35	40	40	41	31	34
その他(顔料、顔料)	20	20	20	20	20	19	19	19	14	14	14	19	19
樹脂固形分(B)の割合	2.2	2.2	2.2	2.6	3.0	3.8	3.8	4.8	5.8	5.8	6.5	8.8	11.5

第 2 表

試料№	14	15	16	17	18	19	20	21	22
供試管表面仕上	D	S	C	D	S	D	S	D	S
樹脂固形分(B)	38	38	38	30	30	30	30	30	30
着色顔料(ベンガラ)	7	7	7	7	7	2	2	4	4
体質顔料(MgO・SiO ₂)	10	10	10	15	15	4	4	15	15
防汚(Cu)	27	27	27	30	30	20	20	25	25
その他(顔料)	0	0	0	0	0	30	30	10	10
樹脂固形分(B)の割合	2.3	2.3	2.3	3.5	3.5	3.7	3.7	3.6	3.6

そして、この22種類の塗料を用いて内面防食塗装皮膜の形成された供試管について、その性能を評価し、内面塗膜の防食皮膜として有効性を検討し、その結果を、下記第3表に示した。なお、それぞれの性能評価は、以下の方法に従って行なった。

(イ) 分極抵抗値(R)

各供試管内面に海水を流速：2m/秒にて通過させ、この状態で、試料を自然電位より-200mV陰分極せしめ、その際必要とされた陰分極電流(I。)より、次式に従い分極抵抗値を算出する。

$$R = \frac{200}{I.} \times \left[\frac{2\pi^2 a^3}{\rho} \right]$$

但し、a：供試管半径、

ρ：海水の比抵抗値

(ロ) 汚染海水耐食性

硫酸イオンを0.1ppmの濃度において含有する海水を、流速：2m/秒にて供試管内面に3ヶ月間連続して流通せしめる一方、管

いて、粘着テープを貼り付け、そしてそれを勢いよく剥がす操作を同一場所において3回繰り返した後、5cm×1cmの面積について、画像解析法にて剥離面積を求めた。

(ホ) 塗膜の伝熱抵抗値(r)

熱貫流率測定装置により、無塗装アルミニウム黄銅管と試料管との熱貫流率を同時に測定し(k₀、k₁)、次式にて、塗膜の伝熱抵抗値(r)を算出する。

$$r = 1/k_1 - 1/k_0$$

なお、第3表中の「テープ面への塗膜付着」評価における記号は、以下の意味を有するものである。

○：テープ面への塗膜付着なし

◎：テープ面に軽微であるが、塗膜の付着が認められる

●：テープ面に全面的に塗膜付着

内径より3mm径の大きなスポンジボールを、試験期間中、合計250回通過させた。

(ハ) スポンジボール通過耐久性

供試管内に海水を流速：2m/秒にて流し、その際、上記と同様な管内径より3mm径の大きなスポンジボールを、ボール径の過大分が3mmから2mmに減耗した時点で新しいボールに交換しつつ、10万回通過させ、塗膜の減耗量を測定した。そして、その試験後、試料を半割し、その表面を乾燥させた後、その上に粘着テープを貼り付け、そしてそれを勢いよく剥がすことにより、該粘着テープのテープ面に塗膜が付着するか否かを観察した。

(ニ) 耐電気防食性

供試管を陰極とし、管端電位が-650、-800、-950mV(カロメル電極基準)になるように、定電位法にて陰分極させる。管内流速は2m/秒とした。各電位にて1ヶ月間試験した後、水洗、乾燥し、そして供試管を縦割した後、管端より100mm位置にお

第 3 表

塗料系	試料 №	耐 食 性		耐 久 性 (耐摩耗性)		耐電気防食性			伝 熱 性
		分極抵抗値 ($\times 10^4 \Omega \text{ cm}$)	汚染海水耐食性 (塗膜下腐食) 〔最大腐食深さ〕 (mm)	スポンジ-3連続通過試験		塗膜剥離率 (%)			伝熱抵抗値 ($\times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ h}^\circ \text{C} / \text{Kcal}$)
				塗膜減耗率 (%)	テープ面へ の塗膜付着	防 食 電 位			
						-650mV	-800mV	-950mV	
(A) フタリエステル樹脂	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13	2.4 2.8 3.0 2.8 3.2 2.8 2.6 2.4 3.0 2.4 2.6 2.5 2.8	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	< 5 " " " 6.5 8.5 10.5 8.8 35.5	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ●	2.5 7.0 2.0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	7.5 10.0 3.0 5.0 2.0 0 1.0 1.0 0 1.0 1.0 1.0 1.0	10.0 10.0 7.5 10.0 3.0 3.0 2.0 5 1.0 1.0 2.0 1.0	3.2 3.0 3.2 2.9 2.2 1.5 1.3 1.2 1.0 0.9 0.6 0.6 0.7
(B) エポキシ変性樹脂	14 15 16 17 18 19 20 21 22	3.2 3.0 2.4 3.6 3.0 3.2 3.2 3.2 4.0	0 0 0 0 0 0 0 0 0	< 5 " " " " " " " "	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	2.0 5.0 0 0 0 0 0 0 0	7.5 10.0 3.0 0 1.0 1.0 1.0 1.0 0	10.0 10.0 5.0 1.0 2.0 2.0 3.0 2.0 3.0	4.3 4.2 4.4 2.1 2.2 1.8 1.6 2.0 1.9
23 (無塗装アルミ貴網)		0.2	0.5	—		—	—	—	—

かかる第3表の結果から明らかなように、比較材(№1~3及び№14~16; P/B=2.2, 2.3)は、何れの樹脂塗料を用いた場合にあっても、耐食性、耐久性については問題ないが、電気防食性において劣ることが認められるのである。しかも、供試管の表面仕上げ法によって、その差は大きく、サンドブラスト面は著しく劣り、またクロメート仕上げ面は優れているが、かかるクロメート仕上げは大幅なコスト増を招き、実用的ではないのである。

一方、試料№4 (P/B=2.6)では、耐電気防食性、伝熱性の改善効果は認められるものの、それ程顕著であるとは言えないが、試料№5~13においてP/B値が3以上となると、両特性の改善効果は著しいことが認められるのである。更にP/B=3.8, 5.8の試料(№6, 7; 9, 10)においては、サンドブラスト面であっても、両特性の改善効果が認められるのである。

しかしながら、P/B値の増大と共に、塗膜の密着性(耐久性)は劣化の傾向にあって、P/B

=5.8にてやや劣化の兆候が生じ、P/B=11.5(№13)では、実用上において、その信頼性が問題となるのである。なお、分極抵抗値、塗膜下腐食に関しては、P/B=2.2~11.5の範囲で大幅な差異は認められなかった。

また、P/B値を3.6付近に保ち、顔料の内容を変えた試料№17~22においては、何れの性能共、防食皮膜として極めて優れたものであって、従来品に比べて、顕著な性能向上が認められるのである。従って、塗膜形成が行なわれ得るならば、選定される顔料種は問われないものと考えられる。なお、試料№19~22にて添加したCu粉末は、防汚効果を有し、管内面への海生生物付着を抑制することから、長期間使用後の伝熱性能を高い値に保ち得る特徴を発揮する。

さらに、上記のP/B値の効果は、通常実用化されている樹脂塗料であれば、上記実施例にて示された2種類のもの以外にも認められるのである。

そして、上記の如きP/B値の上昇によって、特に耐電気防食性が向上した理由としては、塗膜

中の欠陥が増大し、その結果電気防食下で塗膜下にて生成した OH^- が塗膜内の欠陥部を通過して系外に排除され、塗膜下海水の高 pH 化が抑制されることにあると考えられるのである。

(発明の効果)

以上の説明から明らかなように、本発明によれば、塗装物体にとって不可避と見做されてきた陰極防食下における有機樹脂塗膜のアルカリ劣化が大幅に低減され得ることとなったのであり、同時に内面防食塗装皮膜付き銅合金管の欠点であった伝熱性能の低下が改善され、それが向上せしめられるという副次的効果ももたらされるに至ったのである。

しかも、本発明に従う内面防食塗装皮膜付き銅合金管にあつては、コスト、生産性の点では従来品と全く同様であつて、何等問題はなく、また、従来の塗装系においては、素材の下地処理が極めて重要であつて、場合によってはクロメート処理後、塗装が行なわれており、更に既設管を対象にした場合、実施するサンドブラスト面については、

良好な密着性が得られない場合が多かったのであるが、本発明の場合にあつては、下地面の影響を受ける度合が少なく、サンドブラスト面にも適用可能である特徴を有しているのである。

出願人 住友軽金属工業株式会社

代理人 弁理士 中 島 三千雄

(ほか2名)

